

Submitted in U.S. patent app'n. no. 10/806,157 filed C.F.O 17976
March 23, 2004

US
/sei

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 6 5 6 1
Application Number:

ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 6 6 5 6 1]

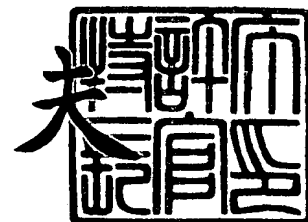
願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 0 0 0 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 0001398-01
【提出日】 平成16年 3月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 31/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 中村 哲郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 佐野 政史
【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100096828
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 敬介
 【電話番号】 03-3501-2138
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110870
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山口 芳広
 【電話番号】 03-3501-2138
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 85880
 【出願日】 平成15年 3月26日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004938
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0101029

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板上に少なくとも電解析出法により酸化亜鉛層を形成する工程と、該酸化亜鉛層に希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理、イオン照射処理、光照射処理、電磁波照射処理のいずれかの処理を施す工程と、該酸化亜鉛層上に水素を含有する非単結晶シリコン系材料からなり少なくともひとつの p - i - n 接合を有する半導体層を形成する工程とを有することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項 2】

前記処理として、He、Ne、Ar、Kr、Xeのうち少なくとも一つを用いた希ガスプラズマ処理を施すことを特徴とする請求項 1 に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 3】

前記酸化亜鉛層の形成前の下引き層としてスパッタリング法を用いて作成した酸化亜鉛層を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化亜鉛層の平均膜厚は 1 0 n m 以上 5 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 5】

前記酸化亜鉛層は 8 0 0 n m の光を 5 0 % 以上透過することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 6】

前記酸化亜鉛層は該酸化亜鉛層と隣接し設けられた p 型、または n 型いずれの半導体層よりも抵抗率が低いことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 7】

前記酸化亜鉛層と該酸化亜鉛層と隣接し設けられた p 型または n 型の半導体層との間に吸着防止層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光起電力素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】光起電力素子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は光起電力素子の製造方法に関する。本発明は、例えば、シリコン系非単結晶半導体材料からなる光起電力素子や光センサーなどの光起電力素子の製造方法に適用できる。

【背景技術】

【0002】

近年、全世界的に電力需要が急激に増大し、そうした需要を賄うべく電力生産が活発化するに及んで、環境汚染の問題が深刻化してきている。このような状況下で、太陽光を利用する光起電力素子による発電方式は、放射汚染や、温室効果ガスの放出による地球温暖化などの問題を惹起することがなく、また、太陽光は地球上至るところに降り注いでいるためエネルギー源の偏在が少なく、さらには、複雑な大型の設備を必要とせず比較的高い発電効率を得られるなど、今後の電力需要の増大に対しても、環境破壊を引き起こすことなく対応できるクリーンな発電方式として注目を集め、実用化に向けて様々な研究開発がなされている。

【0003】

光起電力素子を用いる発電方式については、それを電力需要を賄うものとして確立させるためには、光電変換効率が充分高く、特性安定性においても優れたものであり、かつ、低コストで大量生産し得るものであることが基本的に要求されている。

【0004】

光起電力素子には長波長における収集効率の向上を図る為に、裏面反射層が用いられている。かかる反射層は半導体材料のバンド端に近くその吸収の小さくなる波長、即ち800nmから1200nmで有効な反射特性を示すものが望ましく、この条件を満たすものとして金、銀、銅、アルミニウムといった金属やそれらの合金が挙げられる。また、光閉じ込めとして知られる所定の波長範囲で光学的に透明な凹凸の透明導電性層を設けて、反射光を有効に利用して短絡電流密度 J_{sc} を改善することが試みられている。更に、前記透明導電性層はシャントパスによる特性低下を防止する。極めて一般的にはこれらの層は、真空蒸着やスパッタといった方法にて成膜され、短絡電流密度の改善を示している。

【0005】

その例として、非特許文献1、非特許文献2などに、銀原子から構成される反射層について反射率とテクスチャー構造について検討されている。これらの例においては、反射層を基板温度を変えて形成した銀の2層堆積とすることで有効な凹凸を形成し、これによって酸化亜鉛層とのコンビネーションにて光閉じ込め効果による短絡電流の増大を達成したとしている。

【0006】

また、特許文献1では、亜鉛イオン $0.001\text{mol/l} \sim 0.5\text{mol/l}$ 、及び硝酸イオン $0.001\text{mol/l} \sim 0.5\text{mol/l}$ を含有する水溶液からなる酸化亜鉛層作成用電解液を用いて作成した酸化亜鉛層は、膜厚及び組成が均一で、光学的透明性に優れた酸化亜鉛層が形成されたことが開示されている。

【0007】

また、特許文献2では、基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法では、安価で実施することが可能であり、膜の異常成長が抑制でき、基板密着性に優れた酸化亜鉛薄膜の形成が可能であることが開示されている。

【0008】

また、特許文献3では、水溶液からなる酸化亜鉛層作成用電解液を用いて作成した酸化

亜鉛層においてその吸着水分によって電気抵抗値が高い値を示し、酸化亜鉛層を加熱乾燥することでその酸化亜鉛層の低抵抗化が図れることが開示されている。更に特許文献4では酸化亜鉛層の膜中に含有する水分量を $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下にすることで酸化亜鉛層上に半導体層を形成し太陽電池を作成した場合、その光電変換効率において改善が図れることが開示されている。

【0009】

また、特許文献5には、酸化亜鉛などの透明導電膜の表面を希ガスプラズマにより処理する工程と、該希ガスプラズマにより処理された前記透明導電膜の表面領域上に一導電型の非晶質薄膜半導体層を被着形成する工程とを備えることを特徴とする光起電力素子の製造方法が開示されている。特許文献5によれば、かかる希ガスプラズマ処理によって、透明導電膜の表面に結晶性の低い領域を形成し、半導体層との界面のオーミック特性を向上させることができるとされている。

【0010】

【特許文献1】特許第3273294号公報

【特許文献2】特開平10-140373号公報

【特許文献3】特開2001-152390号公報

【特許文献4】特開2002-237606号公報

【特許文献5】特開2001-339079号公報

【非特許文献1】「29p-MF-22 ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉じ込め効果」(1990年 秋期)第51回応用物理学会学術講習会予稿集 p747

【非特許文献2】「P-IA-15a-SiC/a-Si/a-Si₂ Multi-Bandgap Stacked Solar Cells With Bandgap Profiling」, Sannomiya et al. Technical Digest of the International PVSEC-5 Kyoto, Japan, p381, 1990

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

前述したように、水溶液から電気化学的に酸化亜鉛膜を析出させ、それを太陽電池の反射層に用いることにより、ある程度変換効率が高く、かつ低コストな太陽電池を提供することが可能となった。

【0012】

一方、更なる太陽電池の高効率化および低コスト化を行なうためには解決すべき課題が存在するのが現状である。例えばより高変換効率の太陽電池を得るためには酸化亜鉛層の電気抵抗値を最適な範囲に制御する必要があり、同時に光の透過率も最適な範囲に制御する必要がある。

【0013】

そのため、水溶液から作成した酸化亜鉛層は脱水処理が必須になっている。しかし加熱乾燥も酸化亜鉛層中の全ての水分を飛ばすような温度では反射率が低下し、反対に加熱乾燥が不十分だった場合も、その後の半導体、透明電極作成時に温度が上昇するため酸化亜鉛層中からの水分脱離が半導体、透明電極のコンタミネーション源となることが危惧される等、加熱乾燥の温度制御が非常に困難であった。

【0014】

加えて、今回、加熱乾燥が不十分だった基板を用いて、その上に半導体層を作成した場合、酸化亜鉛層と半導体膜の界面ではがれも発生する場合があることを発見し、シャントの原因となる可能性もあり、実使用する上での信頼性も問題となってきた。

【0015】

一方、酸化亜鉛膜を大面積にわたって形成すると膜厚むらや結晶形状のある程度のばらつきにより同一乾燥条件でも必ずしも均一に乾燥しない場合がある。従って、大量に乾燥

処理を行なう際には乾燥不足や乾燥過剰による上記解決すべき課題がある。

【0016】

本発明は上記事情に鑑み、水溶液から作成した酸化亜鉛層中の水分を反射率を落とすことなく脱離させ、かつその上に作成した光起電力素子は密着性に優れ、はがれののないものにするを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、基板上に少なくとも電解析出法により酸化亜鉛層を形成する工程と、該酸化亜鉛層に希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理、イオン照射処理、光照射処理、電磁波照射処理のいずれかの処理を施す工程と、該酸化亜鉛層上に水素を含有する非単結晶シリコン系材料からなり少なくともひとつの p-i-n 接合を有する半導体層を形成する工程とを有することを特徴とする光起電力素子の製造方法である。

【0018】

本発明においては、前記処理として、He、Ne、Ar、Kr、Xeのうち少なくとも一つを用いた希ガスプラズマ処理を施すことが好ましい。

【0019】

また、前記酸化亜鉛層の形成前の下引き層としてスパッタリング法を用いて作成した酸化亜鉛層を用いることが好ましい。

【0020】

また、前記酸化亜鉛層の平均膜厚は10nm以上5 μ m以下であることが好ましい。

【0021】

そしてまた、前記酸化亜鉛層は800nmの光を50%以上透過することが好ましい。

【0022】

さらにまた、前記酸化亜鉛層は該酸化亜鉛層と隣接し設けられたp型、またはn型いずれの半導体層よりも抵抗率が低いことが好ましい。

【0023】

さらにまた、前記酸化亜鉛層と該酸化亜鉛層と隣接し設けられたp型またはn型の半導体層との間に吸着防止層を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、水溶液から作成した酸化亜鉛層に希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理、イオン照射処理、光照射処理、電磁波照射処理のいずれかの処理を施すことによって、酸化亜鉛層の透過率を低下させることなしに、酸化亜鉛層中に含有する水分量の低減、およびその上に堆積される半導体の高効率化、はがれ防止を図ることができ、高効率で様々な環境下での耐久性を備えた光起電力素子の実現される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明者らは、基板上に水溶液からなる酸化亜鉛層作成用電解液を用いて作成した酸化亜鉛層に希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理を行なうことによって、酸化亜鉛層の透過率を低下させることなしに、酸化亜鉛層中に含有する水分量の低減、およびその上に堆積される半導体の高効率化、はがれ防止を図った。

【0026】

以下に本発明の好適な形態が及ぼす作用効果について説明する。

【0027】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、基板上に電解析出法により酸化亜鉛層を形成し、この酸化亜鉛層上に希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理を施し、その上に水素を含有する非単結晶シリコン系材料からなるp-i-n接合を有する半導体層を形成することによって、高効率で様々な環境下での耐久性を備えた光起電力素子を作成できることを見出した。かかる処理は、プラズマ処理以外の、イオン照射処理、光照射処理あるいは電磁波照射処理であってもよい。なお、本発明の処理は、酸化亜鉛層

の表面の結晶性を低下させることなく行うことが好ましい。

【0028】

以下では、本発明に係る酸化亜鉛層の処理に関して、発明に至った経緯、及び詳細な説明をする。

【0029】

上記で述べたように水溶液からなる酸化亜鉛層作成用電解液を用いて酸化亜鉛層を作成するときは膜中への水分混入は避けられないため、作成後の加熱乾燥による水分除去工程が必要となる。加熱乾燥が過剰な場合は反射率が低下する。これは酸化亜鉛層中の水を脱離させるのと同時に酸素も脱離させ膜がZnリッチになるためと考えられる。反射率を落とさないように温度を制御しながら加熱乾燥を行う方法もあるが、温度制御が困難である。また、膜中の水分が十分に除去できてない場合は残存水分によって電気抵抗値が高い値を示し、その上に半導体を堆積させた場合、曲線因子に大きな低下があり、且つ半導体のはがれも見受けられるようになる。

【0030】

このはがれの原因は明確ではないが、酸化亜鉛層中の残存水分が半導体堆積中の温度上昇、若しくは堆積後の後工程での温度上昇、振動等の原因で、酸化亜鉛層中から出てきて、酸化亜鉛層と半導体層の接合を切るためではないかと考えている。

【0031】

電解析出法で作成した酸化亜鉛の水分をスパッタリングで作成した酸化亜鉛レベルにまで除去するには、反射率を落とさないような加熱乾燥では大変困難である。そこで半導体との接合部分に影響がある、酸化亜鉛層の表面部分の水分をスパッタリングで作成した酸化亜鉛レベルまで下げれば膜中から膜のはがれの原因となる水分が出てなくなるのではないかと考え、酸化亜鉛層表面のプラズマ処理を行うことにした。

【0032】

酸化亜鉛層のプラズマ処理に用いるガスとしてHe、Ne、Ar、Kr、Xe、N₂のうち少なくとも一つを用いることが好ましく、たとえば酸化亜鉛は水素雰囲気中で加熱すると還元され、ガス種によってはプラズマ処理できるが酸化亜鉛層表面へのガス吸着、化合物の生成等が考えられ、その上に作成される半導体層に悪影響が出てくることが懸念されるため、酸化亜鉛の組成に影響を与えにくい希ガスあるいは窒素ガスが適当である。中でも希ガスは反応性が極めて低いので好ましい。さらに好ましくは、酸化亜鉛層に過剰なダメージを与えないようにするためHeを使用することが望ましい。

【0033】

本発明者らは、本発明の効果が得られるメカニズムは、酸化亜鉛層の表面部分の水分をスパッタリングで作成した酸化亜鉛レベルまで下げる点にあると考えている。かかる想定メカニズムから、プラズマ処理以外にも、酸化亜鉛層の「表面」部分の水分を選択的に下げうる他の手法を用い得ると、本発明者らは考えている。例えば、イオン照射処理、光照射処理、電磁波照射処理は、いずれも熱処理と比較して酸化亜鉛層表面の温度を選択的に上げうる方法であるので、本発明の「処理」として適用可能である。イオン照射処理を施す場合には、反応性の低いイオン（希ガスイオンなど）が好適に用いられる。

【0034】

もっとも、既存のプラズマ処理装置をそのまま用い得る（装置コスト的に有利である）という点からは希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理が好ましい。中でも、非単結晶シリコン材料や後述するスパッタリング法を用いた下引き層を作成する際に用いるガスと同じガス（希ガスあるいは窒素ガス）を用いてプラズマ処理すれば、ガスラインを新たに設ける必要もないのでさらにコスト的に有利である。

【0035】

また、電解析出により酸化亜鉛層を作成する場合、スパッタリング法を用いた酸化亜鉛層を下引き層として用いることも好ましく、下引き層にスパッタリングにより作成した酸化亜鉛層を使用することにより、下引きの酸化亜鉛を核とし、その上に電解析出法で作成した酸化亜鉛が成長するため、容易に粒径が大きく乱反射率の高い膜を得ることができる。

。

【0036】

また、酸化亜鉛層の平均膜厚としては10 nm以上5 μ m以下であることが好ましい。反射層としての効果は、酸化亜鉛層の界面での屈折率の違いによって生まれるものである。ので、あまり薄いと効果が得られない。よって、10 nm以上が好ましい。また、5 μ mを超えるような厚さは酸化亜鉛層での吸収のために、ボトムセルへの反射光が減少するので、好ましくない。さらに好ましくは、100 nm以上5 μ m以下であり、最適には1 μ m以上5 μ m以下が好ましい。

【0037】

光学的には800 nmの光を50%以上透過することが好ましい。太陽光のスペクトルを考えた場合、有効に利用できる波長範囲はおおむね300 nm～1200 nm付近であり、酸化亜鉛層としてはこの波長範囲の光を散乱させながら有効に透過させることが好ましい。長波長の目安である800 nmの透過率が50%以上あることが望ましく、さらに好ましくは、60%以上、最適には70%以上が好ましい。

【0038】

また、直列抵抗の観点から、接続するp型、またはn型半導体層より高抵抗であれば、素子の特性が低下することがあるので、酸化亜鉛層と接して設けられたp型、またはn型いずれの半導体層よりも抵抗率が低いことが好ましい。

【0039】

また、酸化亜鉛表面の凹凸が大きくなるに従い、酸化亜鉛表面の面積も大きくなっていくが、この場合、その上に作成した光起電力素子の特性を著しく低下させることがある。原因は良くわかっていないがp型、またはn型半導体層の不純物原子が真性の半導体中まで拡散していくためではないかと考えられる。対策として通常のp型、またはn型半導体層よりドーパ量を抑えた吸着防止膜を作成し、その上に通常の光起電力素子を作成することが好ましい。

【0040】

本発明による光起電力素子の断面模式図を図1に示す。図中101は支持体（基板）、102は金属層、103は電解析出法により作成した酸化亜鉛層、105、106、107は半導体層、108は透明電極、109は集電電極である。また104は希ガスプラズマ処理等の処理、110は太陽光を示している。なお、透明基板側から光が入射する構成の場合、基板を除いて各層が逆の順番で形成される。

【0041】

次に本発明のその他の構成要素について説明する。

【0042】

（基板）

基板101としては、金属層または導電性材料をコーティングした樹脂、ガラス、セラミックス等が用いられる。その表面には微細な凸凹を有してもよい。透明基板を用いて基板側から光が入射する構成としてもよい。また、長尺な形状とする事によって連続成膜に対応させる事ができる。特にステンレス、ポリイミド等は可撓性を有するため好適である。

。

【0043】

（金属層）

金属層102は電極としての役割と、基板101にまで到達した光を反射して半導体層で再利用させる反射層としての役割がある。この金属層は、Al、Cu、Ag、Auなどを蒸着、スパッタ、電解析出、印刷等の方法で形成される。

【0044】

金属層102は、その表面に凹凸を有する事により反射光の半導体層内での光路長を延ばし、短絡電流を増大させる作用がある。なお、基板が導電性を有する場合には金属層は形成しなくてもよい。

【0045】

(酸化亜鉛層)

酸化亜鉛層 103 は、入射光及び反射光の乱反射を増大し、半導体層内での光路長を延ばす。また、金属層の元素が半導体層への拡散あるいはマイグレーションをおこし、光起電力素子がシャントすることを防止する。さらに、適度な抵抗を持つことにより、半導体層のピンホール等の欠陥によるショートを防止する。また、酸化亜鉛層 103 は、金属層 102 と同様にその表面に凹凸を有していることが好ましい。

【0046】

酸化亜鉛層 103 は以下で説明する電解析出法により作成する。尚、あらかじめスパッタ等により金属層 102 上に酸化亜鉛膜を設け、その上に電解析出法により酸化亜鉛膜を堆積することがより好ましい。それにより、金属層 102 と酸化亜鉛層 103 の密着性を向上させる効果がある。

【0047】**(電解析出による酸化亜鉛層の形成方法)**

酸化亜鉛層 103 は、例えば図 2 で示す装置を用いて形成することができる。図 2 中、201 は耐腐食容器、202 は電解析出水溶液、203 は基板、204 は対向電極、205 は電源、206 は負荷抵抗、207 は基板支持軸、208 は電極支持軸、209 は基板枝骨、210 は電極枝骨、211 は空気射出孔、212 は空気射出パイプ、213 は空気射出ポンプ、214 は攪拌子である。

【0048】

電解析出水溶液 202 としては少なくとも亜鉛イオンと硝酸イオン、更にサッカロースまたはデキストリンを含有してなる水溶液が用いられる。亜鉛イオン濃度は好ましくは、 $0.002\text{ mol/l} \sim 3.0\text{ mol/l}$ 、さらに好ましくは $0.01\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ 、最適には $0.05\text{ mol/l} \sim 0.7\text{ mol/l}$ である。硝酸イオン濃度は好ましくは、 $0.004\text{ mol/l} \sim 6.0\text{ mol/l}$ 、さらに好ましくは $0.01\text{ mol/l} \sim 1.5\text{ mol/l}$ 、最適には $0.1\text{ mol/l} \sim 1.4\text{ mol/l}$ である。サッカロースの濃度は、 $1\text{ g/l} \sim 500\text{ g/l}$ 、さらに好ましくは $3\text{ g/l} \sim 100\text{ g/l}$ 、デキストリンの濃度は、 $0.01\text{ g/l} \sim 10\text{ g/l}$ 、さらに好ましくは $0.025\text{ g/l} \sim 1\text{ g/l}$ である。この様にすることで、光閉じ込め効果に適したテクスチャー構造の酸化亜鉛薄膜を効率よく形成できる。

【0049】

導電性基板 203 は、前記の基板 101 上に金属層 102 を形成したものをを用いる。ここでは対向電極 204 は表面をバフ研磨した亜鉛板とし、陽極として用いる。この亜鉛板の亜鉛含有率は、好ましくは 90% 以上のもの、さらに好ましくは 99% 以上のものである。

【0050】

対向電極 204 はほぼ一定の電流を流すように制御される。ここでの電流値は、好ましくは $0.1\text{ mA/cm}^2 \sim 100\text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1\text{ mA/cm}^2 \sim 30\text{ mA/cm}^2$ 、最適には $3\text{ mA/cm}^2 \sim 15\text{ mA/cm}^2$ である。

【0051】**(半導体層)**

半導体層 105、106、107 の材料としては、アモルファスあるいは微結晶の Si、C、Ge、またはこれらの合金が用いられる。同時に、水素および/またはハロゲン原子が含有される。その好ましい含有量は 0.1 乃至 40 原子% である。さらに酸素、窒素などを含有してもよい。これらの不純物濃度は $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以下が望ましい。さらに p 型半導体とするには III 属元素、n 型半導体とするには V 属元素を含有する。

【0052】

スタックセルの場合、光入射側に近い p-i-n 接合の i 型半導体層はバンドギャップが広く、遠い p-i-n 接合になるに従いバンドギャップが狭くなるのが好ましい。また、i 層の内部ではその膜厚の中央よりも p 層寄りにバンドギャップの極小値があるのが好ましい。

【0053】

光入射側のドーパ層は光吸収の少ない結晶性の半導体か、またはバンドギャップの広い半導体が適している。

【0054】

半導体層を形成するには、マイクロ波 (MW) プラズマ CVD 法または高周波 (RF、VHF) CVD 法が適している。

【0055】

この半導体堆積技術としては「i 層は Graded SiGe で Ge 組成 20 ~ 70 at %」(特開平 4-119843 号公報参照) などを用いることができる。

【0056】

(透明電極)

透明電極 108 はその膜厚を適当に設定する事により反射防止膜の役割を兼ねることが出来る。透明電極 108 は ITO、ZnO、In₂O₃ 等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法を用いて形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有してもよい。

【0057】

(集電電極)

集電電極 109 は集電効率を向上させるために設けられる。その形成方法として、マスクを用いてスパッタリングによって集電パターンの金属を形成する方法や、集電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

【0058】

尚、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成する事がある。同時に銅板等の補強材を併用してもよい。

【0059】

(長尺状基板連続成膜形成装置)

酸化亜鉛薄膜の堆積方法を、たとえば図 3 で示す装置を用いて説明する。

図 3 中、301 は送り出しローラ、302 は巻き取りローラ、303 は長尺状基板、304 は搬送ローラ、305 は酸化亜鉛形成槽、306 は酸化亜鉛形成浴、307 は対向電極、308 は DC 電源、309 は洗浄槽、310 は純水洗浄浴、311 は純水シャワー、312 は乾燥炉、313 はエア孔、314 は蛇行修正ローラ、315 空気射出孔である。

【0060】

送り出しローラ 301 に巻き付けられた長尺状基板 303 は図 3 のような経路で搬送され、蛇行修正ローラ 314 により基板の僅かなずれを修正しながら、巻き取りローラ 302 に巻き取られる。

【0061】

酸化亜鉛形成槽 305 の酸化亜鉛形成浴 306 は、前述の硝酸イオン、亜鉛イオン、サッカロースまたはデキストリンを含む電解析出水溶液である。

【0062】

対向電極 307 は方形状の純度 99.99% 亜鉛板を一枚ないし数枚有する。DC 電源 308 は長尺状基板 303 を陰極、対向電極 307 を陽極に電圧印加し、電流を一定に流すように制御されている。

【0063】

電解析出水溶液の温度は 50℃ 以上とし、空気注入ポンプ (不図示) にて酸化亜鉛堆積槽 305 の側壁に設置された空気射出孔 315 から射出量 1 ~ 100 cm³/h、更に好ましくは 5 ~ 50 cm³/h の空気を射出し攪拌することで、異常成長の少ない均一な酸化亜鉛薄膜を効率よく形成できる。

【0064】

(希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理、および半導体堆積装置)

本発明に係る光起電力素子を作製するにあたっては、各種の製造装置及び製造方法を用いることが可能であるが、図 1 に示したシングル構成の光起電力素子を作製する場合には

、例えば図5に模式図を示した構成の製造装置を用いて製造することができる。

【0065】

図5において、501、502、503は高周波プラズマCVD法によるn、i、p（又はp、i、n）型層の成膜室、504は高周波プラズマCVD法による希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理室、505、506は帯状の導電性基板の供給室、巻き取り室である。それぞれの成膜室の真空チャンバーは、狭い隙間に水素等のパージガスを流して成膜空間のガスの相互混入を防ぐガスゲート507によって接続される。

【0066】

帯状基板508は例えば厚さ0.13mm、幅36cmのステンレスシートのような導電性の帯状基板であり、供給室505から巻き出され、連続的に搬送されながら4つの成膜室504、501、502、503を通過して、巻き取り室506に巻き取られる間、その表面に1層の吸着防止層と3層のnip（又はpin）構造の光起電力素子用の非単結晶シリコンの半導体積層膜が形成される。

【0067】

なお、509は耐熱性の不織布からなる帯状シートで、帯状基板を巻く際に同時に巻き、帯状基板表面が傷つくのを防止するものである。

【0068】

504、501、502、503の各成膜室には基板を所定の温度に加熱する加熱ヒータ510、不図示のガス供給手段から各成膜室内に半導体形成用の原料ガスを導入する原料ガス導入管511、不図示の排気手段により成膜室を排気し所定の圧力に調整する排気管512、不図示の高周波電源から成膜室内のガスに高周波電力を供給して接地された基板との間にグロー放電を生起する放電電極513が設けられ、成膜室504、501、502、503では、それぞれ、希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理、n、i、p（又はp、i、n）型のシリコン非単結晶半導体層がプラズマCVD法によって堆積される。

【0069】

以上のように、希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理は半導体堆積と同じプラズマCVD法で行なうため、半導体層堆積装置の前部分に組み込みやすい。プラズマ処理条件は、処理温度は酸化亜鉛層と隣接するドーピング層成膜温度と同程度が良く、処理圧力は10～2500Paが好ましい。投入パワーは、高周波電源の周波数、基板とカソード間距離、圧力で変わってくるが0.1～2.0Wの範囲が適当である。

【実施例】

【0070】

以下に、本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0071】

（実施例1）

まず図2に示される電析装置を用いて酸化亜鉛膜を形成した。陰極側の基板203としては、1辺50mm、厚さ0.15mmの正形状ステンレス430-2Dの板上に、スパッタ装置（ULVAC SBH-2206DE）を用い、アルゴン雰囲気中0.399Pa、350℃、0.3Aの定電流を印加し、銀を2000nm成膜したものをを用いた。陽極側の対向電極204としては、1辺40mm、厚さ1.2mmの正形状の純度99.99%亜鉛板を使用した。対向電極204と基板203の間隔は50mmに固定した。

【0072】

水溶液202としては、サッカロース12g/Lを添加した80℃、0.15mol/Lの硝酸亜鉛とし、攪拌子214にて溶液の攪拌を行う。電流は、陰極側の基板203をアースとして、陽極側の対向電極204と陰極側の基板203との間で3.0mA/cm²を通電し、電解析出を行った。電解析出にて形成された酸化亜鉛膜の膜厚は3.0μmとした。

【0073】

次に図4に示す装置を用いて希ガスプラズマ処理を行なった。

図4は本発明の光起電力素子の半導体層を作製するために好適な装置の一形態を示す模式図である。図4において、堆積膜形成装置は、ロードチャンバー401、希ガスプラズマ処理チャンバー402、微結晶シリコンi型層チャンバー403、アモルファスシリコンi型層RFチャンバー404とn型層RFチャンバー405とp型層RFチャンバー406、およびアンロードチャンバー407から主に構成されている。各チャンバー間は、ゲートバルブ408、409、410、411、412、413で各原料ガスが混合しないように分離されている。

【0074】

希ガスプラズマ処理チャンバー402は、基板加熱用のヒーター414およびプラズマCVD室419から構成されている。微結晶シリコンi型層チャンバー403は、基板加熱用のヒーター415およびプラズマCVD室420から構成されている。RFチャンバー404は、i型層堆積用ヒーター416とi型層堆積用の堆積室421を、RFチャンバー405は、n型層堆積用ヒーター417とn型層堆積用の堆積室422を、RFチャンバー406は、p型層堆積用ヒーター418とp型層堆積用の堆積室423を有している。

【0075】

基板は基板ホルダー425に取り付けられ、レール424上を外部から駆動されるローラーによって移動する。

【0076】

酸化亜鉛膜を形成した基板をプラズマ処理炉402に投入し、処理炉内を不図示の真空排気系により圧力100Pa以下となるまで真空排気する。真空排気後、ヘリウムガスをマスフローコントローラによって制御しながら導入する。処理炉内圧力が300Paとなるよう圧力を制御しながら排気する。成膜室402に設けた放電電極から13.56MHz、パワー密度1W/cm²の高周波電力を不図示の電源から整合装置を介して投入し2分間プラズマ処理を行なった。その後、基板をプラズマ処理炉402から取り出し、全反射率及び乱反射率、膜中に含有する水分量、電気抵抗値を測定した。

【0077】

全反射率及び乱反射率測定は分光計（日本分光製/V-570）にて光波長領域400nm～1200nmの範囲で測定した。膜中に含有する水分量はカールフィッシャー水分測定器（京都電子製/MKC-510）を用いて測定した。更に電気抵抗値は上記酸化亜鉛膜上に真空蒸着装置にて0.25cm²のマスクを用いてCr続いてAuの金属を蒸着し上部電極とし、ステンレス基板との間の電気抵抗値を測定した。電気抵抗値の測定は、測定針を含めた測定系自体に0.1Ωcm²程度の回路抵抗があるので、その程度は誤差を含むと考えられる。

【0078】

（実施例2）

実施例1と同様に酸化亜鉛膜を基板上に形成した後、この基板602を図6に示す加熱処理炉601へ投入し、加熱条件は被処理体（基板）温度にて室温から200℃に到達するまでに2.0℃/minで昇温させ、昇温後、処理体温度が200℃に保持する様、ヒーター出力系606によって制御し、10分間脱水処理をした。

【0079】

処理終了後、ヒーター出力をオフし圧力及び、酸素、窒素流量比を酸素分圧2%となる様に維持しながら室温になるまで冷却する。冷却後、この酸化亜鉛膜を形成した基板を図4に示すプラズマ処理炉402に投入し処理炉内を不図示の真空排気系により圧力100Pa以下となるまで真空排気した。真空排気後、ヘリウムガスをマスフローコントローラによって制御しながら導入する。処理炉内圧力が300Paとなるよう制御しながら排気する。成膜室402に設けた放電電極419から13.56MHz、パワー密度1W/cm²の高周波電力を不図示の電源から整合装置を介して投入し2分間プラズマ処理を行なった。その後、基板をプラズマ処理炉402から取り出し、実施例1と同様に全反射率及び乱反射率、膜中に含有する水分量、電気抵抗値を測定した。

【0080】

(比較例1)

実施例1と同様の基板上にスパッタ装置 (ULVAC SBH-2206DE) を用い、アルゴン雰囲気中 0.399 Pa、350℃、0.3 A の定電流を印加して、銀を 2000 nm 成膜した。その後、同装置を用いて酸化亜鉛ターゲットに 0.3 A の定電流を印加させ 3.0 μ m の酸化亜鉛を堆積した。その後、基板を取り出し、実施例1と同様に全反射率及び乱反射率、膜中に含有する水分量、電気抵抗値を測定した。

【0081】

(比較例2)

実施例1と同様に酸化亜鉛膜まで形成し、加熱乾燥、希ガスプラズマ処理等は行なわなかった。その後、実施例1と同様に全反射率及び乱反射率、膜中に含有する水分量、電気抵抗値を測定した。

【0082】

(比較例3)

実施例1と同様に酸化亜鉛膜を基板上に形成した後、この基板602を図6に示す加熱処理炉601へ投入し、加熱条件は被処理体(基板)温度にて室温から200℃に到達するまでに2.0℃/minで昇温し、昇温後、処理体温度が200℃に保持する様、ヒーター出力系606によって制御し、10分間脱水処理をした。

【0083】

処理終了後、ヒーター出力をオフし圧力及び、酸素、窒素流量比を酸素分圧2%となる様に維持しながら室温になるまで冷却した。冷却後、基板602を加熱処理炉601から取り出し、実施例1と同様に全反射率及び乱反射率、膜中に含有する水分量、電気抵抗値を測定した。

【0084】

表1に実施例1、2、比較例1、2、3の測定結果を示す。

【0085】

【表1】

	酸化亜鉛膜の堆積方法	乾燥方法		反射率		水分量 (mol/cm ²)	電気抵抗値 (Ω /cm ²)
		加熱	希ガス プラズマ	全反射	乱反射		
比較例1	スパッタリング	—	—	90	86	0.8×10^{-3}	0.2~0.3
比較例2	電解析出	—	—	93	90	8.0×10^{-3}	9.0~10.0
比較例3		○	—	92	89	1.9×10^{-3}	0.3~0.4
実施例1		—	○	92	89	1.9×10^{-3}	0.3~0.5
実施例2		○	○	92	89	1.1×10^{-3}	0.2~0.3

【0086】

表1の結果から明らかなように、電解析出法で作製した酸化亜鉛膜(比較例2)は、そのまゝの状態ではスパッタリングにより作製した酸化亜鉛膜に比べ、全反射率、乱反射率とも高いものの、膜中に含まれる水分量は10倍程度で、電気抵抗値も高い値を示し、その上に光起電力素子を作製したとしても特性は期待できない。

【0087】

比較例3、実施例1、実施例2は乾燥後にもかかわらず全反射、乱反射ともスパッタリングにより作製したものと比べ良い値を示している。また、水分量はスパッタリングに比べ若干多めではあるが、電気抵抗値はスパッタリングにより作製したものと同程度のものが得られた。

【0088】

次に、比較例1、比較例3、実施例1、実施例2で得られた基板上に図4に示す装置を使用して、表2に示す様に各層における所定の成膜条件のもとに半導体層を成膜した。

【0089】

【表 2】

		成膜ガス ($\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$)				電力密度 (W/cm^2)		圧力 (Pa)	基板 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	膜厚 (nm)
		SiH_4	H_2	PH_3 (2%H希釈)	BF_3 (2%H希釈)	RF	VHF			
第1の 光起電力素子	N2	1	50	0.5		0.04		180	225	20
	I2	25	800				0.2	40	250	1800
	P2	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第2の 光起電力素子	N1	1	50	0.5		0.04		180	225	20
	I1	2	50			0.05		150	210	400
	P1	0.025	35		1	1.2		270	165	5

【0090】

まず基板を基板ホルダー425にセットし、ロードチャンバー401のレール424上にセットする。そして、ロードチャンバー401内を数百mPa以下の真空度に排気する。

【0091】

次に、ゲートバルブ408、409、410、411を開け、基板ホルダー425をチャンバー405のn型層堆積室422に移動する。各ゲートバルブ408、409、410、411、412、413を閉じた状態で、所定の原料ガスにてn型層を所定の層厚に堆積する。十分に排気した後、ゲートバルブ410、411を開けて基板ホルダー425を堆積チャンバー403に移動し、ゲートバルブを閉じる。そして、ヒーター415で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のマイクロ波エネルギーまたはVHFエネルギーを堆積室420へ導入し、プラズマを発生させて基板上に微結晶シリコンi型層を所定の層厚に堆積する。

【0092】

次に、チャンバー403を十分に排気し、ゲートバルブ410、411、412を開けて基板ホルダー425をチャンバー403からチャンバー406のp型層堆積室423に移動させた後、ヒーター418によって基板を所望の温度に加熱する。そして、堆積室423にp型層堆積用の原料ガスを所定の流量だけ供給し、所定の真空度に維持しつつ堆積室423にRFエネルギーを導入し、p型層を所望の層厚に堆積する。

【0093】

引き続き、上記のようにして第1の光起電力素子が形成された基板上に、第2の光起電力素子としてpin型非晶質Si:H光起電力素子を以下に述べるようにして作製した。

【0094】

上記と同様にして所定の条件でn型層を所定の層厚に堆積する。十分に排気した後、ゲートバルブ411を開けて基板ホルダー425を堆積チャンバー404に移動し、ゲートバルブを閉じた。そして、ヒーター416で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のRFエネルギーを堆積室421へ導入し、プラズマを発生させて基板上に非晶質Si:H i型層を、成膜時間を調整することによって表2に従って所定の層厚に堆積する。その後、チャンバー404を十分に排気し、ゲートバルブ411、412を開けて基板ホルダー425をチャンバー421からチャンバー423へ移動させた。次に、上記と同様にして所定の条件でp型層を所定の層厚に堆積した。

【0095】

次に、上記と同様にして堆積室423を十分に排気した後、ゲートバルブ413を開け、半導体層が堆積された基板をセットした基板ホルダー425をアンロードチャンバー407へ移動した。そして、上記と同様にしてアンロードチャンバー407内から基板ホルダー425を取り出した。

【0096】

次に、基板をDCマグネトロンスパッタ装置のアノードの表面に取り付け、ステンレス鋼のマスキングで試料の周囲を遮蔽して、中央部40mm×40mmの領域に10重量%の酸化錫と90重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて透明電極として酸化インジウムスズをスパッタリングした。

【0097】

堆積条件は基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm³/min (normal)、酸素ガス0.5cm³/min (normal)、堆積室内の圧力300mPa、ターゲットの単位面積当たりの投入電力量0.2W/cm²にて約100秒で厚さが70nmとなるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して堆積することにより、所定の厚みとした。

【0098】

こうして作製したサンプルについて山下電装株式会社製のYSS-150を使用し、AM1.5のスペクトル、強度100mW/cm²で光照射した状態で電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度[J_{sc} (mA/cm²)]、開放電圧[V_{oc} (V)]、曲性因子[FF]、変換効率[η (%)]を求めた。これらの特性値をスパッタリングにより作製した比較例1に対する比率としてまとめたものを表3に示す。

【0099】

【表3】

	J _{sc}	FF	V _{oc}	Eff.
比較例3/比較例1	0.988	0.972	0.995	0.956
実施例1/比較例1	1.057	0.997	0.999	1.053
実施例2/比較例1	1.060	0.998	1.000	1.058

【0100】

表3の結果から明らかなように、比較例3は全反射率、乱反射率共に比較例1に比べ良い値を示していたにもかかわらず、J_{sc}、FFが比較例1に比べ低下している。また、目視で光起電力素子表面を観察した結果、若干の半導体層のはがれも確認できた。

【0101】

一方、実施例1、実施例2においては共に比較例1に比べ良好な結果を示した。また、目視でははがれも見受けられなかった。

【0102】

さらに、信頼性試験を以下のように行った。試料を高温高湿槽に投入し、+85℃、相対湿度85%に保持した。この試験中に、試料に逆バイアス-0.85Vを20時間印加し続けた。その後、取り出し、自然に十分乾燥冷却してから、電圧電流特性を測定した。各特性は初期値に対する相対値で、表4に示す。

【0103】

【表4】

	J _{sc}	FF	V _{oc}	Eff.	R _{sh}
比較例3	0.851	0.996	0.945	0.801	0.664
実施例1	1.000	0.996	1.003	0.999	0.998
実施例2	0.999	0.997	1.003	0.999	0.999

【0104】

実施例1、実施例2では、いずれも信頼性試験によって、ほとんどシャント抵抗の低下は見られなかった。それに対し比較例3では半導体層のはがれが原因と思われる大幅なシャント抵抗、光電変換効率の低下が見られた。

【0105】

次に、比較例1、比較例2、比較例3、実施例1、実施例2で得られた基板上に図4に示す装置を使用して、表5に示す様に所定の成膜条件のもとにチャンバー405のn型層堆積室422で吸着防止層を成膜した以外は上記と同様にして第1の光起電力素子、第2

の光起電力素子を作製した。

【0106】

【表5】

		成膜ガス ($\text{cm}^3/\text{min}(\text{normal})$)				電力密度 (W/cm^2)		圧力 (Pa)	基板 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	膜厚 (nm)
		SiH_4	H_2	PH_3 (2% H 希釈)	BF_3 (2% H 希釈)	RF	VHF			
吸着 防止層	N3	1	150	0.05		0.06		180	225	10
第1の 光起電 力素子	N2	1	50	0.5		0.04		180	225	20
	I2	25	800				0.2	40	250	1800
	P2	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第2の 光起電 力素子	N1	1	50	0.5		0.04		180	225	20
	I1	2	50			0.05		150	210	400
	P1	0.025	35		1	1.2		270	165	5

【0107】

こうして作製したサンプルについて山下電装株式会社製のYSS-150を使用し、AM1.5のスペクトル、強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ で光照射した状態で電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度 [J_{sc} (mA/cm^2)]、開放電圧 [V_{oc} (V)]、曲性因子 [FF]、変換効率 [η (%)] を求めた。これらの特性値を吸着防止層無しに対する比率としてまとめたものを表6に示す。

【0108】

【表6】

吸着防止層有/吸着防止層無	J_{sc}	FF	V_{oc}	Eff.
実施例1	1.050	0.998	0.997	1.045
実施例2	1.055	0.999	0.999	1.053
比較例1	1.003	0.999	1.000	1.002
比較例2	1.001	0.999	1.000	1.000
比較例3	1.010	0.998	1.000	1.008

【0109】

表6の結果から明らかなように、希ガスプラズマ処理を行った実施例1、実施例2は J_{sc} の向上により、Effが向上した。また、目視でののはがれも見受けられなかった。

【0110】

さらに、信頼性試験を以下のように行った。試料を高温高湿槽に投入し、 $+85^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度85%に保持した。この試験中に、試料に逆バイアス -0.85V を20時間印加し続けた。その後、取り出し、自然に十分乾燥冷却してから、電圧電流特性を測定した。各特性は初期値に対する相対値で、表7に示す。

【0111】

【表7】

	J_{sc}	FF	V_{oc}	Eff.	Rsh
比較例3	0.853	0.996	0.945	1.000	0.665
実施例1	1.000	0.996	1.002	0.998	0.998
実施例2	0.999	0.998	1.002	0.999	0.999

【0112】

表7の結果から明らかなように、実施例1、実施例2では、いずれも信頼性試験によって、ほとんどシャント抵抗の低下は見られなかった。それに対し比較例3では半導体層の

はがれが原因と思われる大幅なシャント抵抗、光電変換効率の低下が見られた。

【0113】

以上の結果から、電解析出法により作製した酸化亜鉛表面の希ガスプラズマ処理を行なった基板を用いて作製した光起電力素子は高変換効率で、酸化亜鉛と半導体層間の密着性に優れ、信頼性の高いものを得ることができた。更に、吸着防止層をプラズマ処理後に作製した光起電力素子は、変換効率を向上させ、信頼性の高いものを得ることができた。

【0114】

(実施例3)

本例では、図5に示した製造装置を用い、電解析出で作製した酸化亜鉛膜を有する基板上に希ガスによるプラズマ処理を行い、その後n i p構造の光起電力素子を連続的に製造した。作製条件は、表8に示した。

【0115】

【表8】

	成膜室			
	504	501	502	503
	希ガスプラズマ処理	n型非晶質シリコン	i型微結晶シリコン	p型微結晶シリコン
放電周波数(MHz)	13.56	13.56	60	13.56
半導体の膜厚	—	20	1500	10
ガス(sccm)				
SiH ₄	—	10	150	20
H ₂	—	1000	4000	5000
SiF ₄	—	—	400	—
PH ₃	—	0.5	—	—
BF ₃	—	—	—	5
He	1000	—	—	—
基板温度(℃)	250	250	250	200
放電電力(W)	150	100	3000	2500
成膜圧力(Pa)	550			
搬送速度(cm/min)	100			

【0116】

以下では、作製の手順に従って、各工程を説明する。

【0117】

(1) 図3に示した装置を用いて、あらかじめ下部電極であるAgを不図示のロールツーロールスパッタ装置により形成されているSUS430-2Dからなる帯状のステンレス板(幅36cm×長さ50m×厚さ0.15mm)に前述した方法により、テクスチャー度が高くなる条件でZnO層を形成した。

【0118】

(2) 図5に示した装置を用いて、ZnO層付きの帯状ステンレス板(幅36cm×長さ50m×厚さ0.15mm)508をボビンにコイル状に巻きつけた状態で供給室505にセットし、該帯状基板を各ガスゲート507を介して成膜室501～504を貫通させ、帯状基板の巻き取り室506まで渡し、弛まない程度に張力をかけた。なお、巻き取り室506には十分に乾燥したアラミド製の保護フィルム(幅36cm×長さ60m×厚さ0.05mm)509の巻きつけられたボビンをセットし、半導体膜が形成された帯状基板とともに該保護フィルムが巻き込まれるようにした。

【0119】

(3) 帯状基板をセットした後、各室501～506内を不図示のロータリーポンプとメカニカルブースターポンプを組み合わせたポンプで一度真空排気し、引き続き排気しながらHeガスを導入して約200PaのHe雰囲気中で各成膜室内部を約300℃に加熱ベーキングした。

【0120】

(4) 加熱ベーキングの後、各室501～506を一度真空排気し、引き続き排気しながら、各ガスゲート507に隣接する成膜室間の成膜ガスの混入を防止するためのガスとし

て H_2 を各1000 sccm、各成膜室501～504にそれぞれの原料ガス導入管511より原料ガスを所定流量導入した。そして、各室の排気管512に設けたスロットルバルブの開度を調整することにより、帯状基板の供給室505、巻き取り室506の内圧を595 Paに、成膜室501, 502, 504の内圧をそれぞれ600 Paに設定した。

【0121】

(5) 各室の圧力が安定したところで、帯状基板の巻き取り室506の巻き取りボビンを回転させ、帯状基板508が成膜室504から503に向かう方向に100 cm/分の一定速度で連続的に移動させた。また、各成膜室501～504内に設けた不図示の温度制御装置に接続された加熱ヒーター510により、移動する帯状基板が各成膜室の成膜空間で所定の温度になるように温度制御を行った。

【0122】

(6) 帯状基板の温度が安定したところで、成膜室501、503、504に設けた放電電極513から13.56 MHzの高周波電力を、成膜室502に設けた放電電極513から60 MHzの高周波電力を、不図示の電源から整合装置を介して投入した。放電電力の投入により各成膜室501～504の原料ガスはプラズマ化し、各成膜室内で連続的に移動する帯状基板表面に半導体膜の形成が行われ、帯状基板表面に連続的に希ガスプラズマ処理及び、nip構造の半導体膜が形成された。

【0123】

(7) 希ガスプラズマ処理及び半導体積層膜を形成した後、放電電力の投入と、原料ガスの導入と、帯状基板及び成膜室の加熱とを停止し、成膜室内のパーズを行い、帯状基板及び装置内部を十分冷却してから装置を開け、帯状基板を巻き取り室506から装置の外に取り出した。

【0124】

(8) 取り出した帯状基板を連続加工装置によって連続的に加工し、形成した半導体層の上に、透明電極として全面に70 nm厚のITO ($In_2O_3 + SnO_2$) 薄膜を形成し、集電電極として一定間隔で細線状のAg電極を形成することにより30 cm×30 cmの光起電力素子を作製した。作製した光起電力素子の層構成の模式図を図1に示す。

【0125】

(比較例4)

本例では、希ガスプラズマ処理を行なわなかった点が実施例3と異なる。つまり、図5に示した製造装置における希ガスプラズマの処理室504では、原料ガス導入管511よりHeガスを導入し、放電電極513から高周波電力の供給も行なわずに基板501を通過するようにしたことを除いて実施例3と同様にして、半導体積層膜を形成した。他の点は実施例3と同様にして、30 cm×30 cmのnip構造の光起電力素子を作製した。

【0126】

これらの特性値を実施例3に対する比較例4の比率(比較例4/実施例3)をまとめたものを表9に示す。

【0127】

【表9】

	Jsc	FF	Voc	Eff.
比較例4/実施例3	0.998	0.922	1.000	0.920

【0128】

さらに、信頼性試験を以下のように行った。試料を高温高湿槽に投入し、+85℃、相対湿度85%に保持した。この試験中に、試料に逆バイアス-0.85 Vを20時間印加し続けた。その後、取り出し、自然に十分乾燥冷却してから、電圧電流特性を測定した。各特性は初期値に対する相対値で、表10に示す。

【0129】

【表 10】

	Jsc	FF	Voc	Eff.
実施例3	1.001	0.996	1.003	1.000
比較例4	0.965	0.980	1.002	0.947

【0130】

比較例 4 では酸化亜鉛膜中の水分の除去が十分でないため FF（曲線因子）が実施例 1 に比べ大きく低下している。更に、信頼性試験では、比較例 4 で大幅な Jsc の低下から光電変換効率の低下が見られた。また、比較例 4 では目視で確認できる膜はがれが多数見受けられ、これが Jsc の低下の原因と考えられる。

【0131】

以上のことから、本発明の電解析出法で作製した酸化亜鉛表面表面に希ガスプラズマ処理を施した後、光起電力素子を作製したものは初期変換効率が良好で、信頼性も高いことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図 1】 シングル型光起電力素子の層構造の一形態を示す概略図である。

【図 2】 電解析出法による酸化亜鉛を形成するためのバッチ式形成装置を示す概略図である。

【図 3】 電解析出法による酸化亜鉛を形成するための装置を示す概略図である。

【図 4】 本発明の光起電力素子を形成するためのバッチ式形成装置を示す模式図である。

【図 5】 本発明の光起電力素子を形成するための装置を示す模式図である。

【図 6】 基板を乾燥させるための乾燥炉を示す模式図である。

【符号の説明】

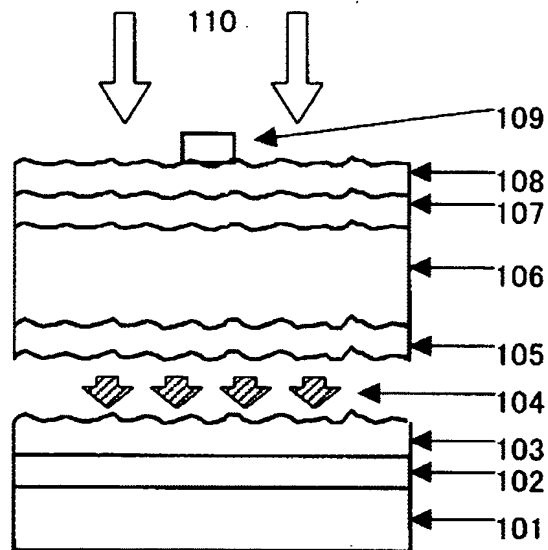
【0133】

- 101 支持体（基板）
- 102 金属層
- 103 透明導電層（酸化亜鉛層）
- 104 希ガスプラズマ処理
- 105 n（又は p）型半導体層
- 106 i 型半導体層
- 107 p（又は n）型半導体層
- 108 透明電極
- 109 集電電極
- 110 太陽光
- 201 耐腐食容器
- 202 電解析出水溶液
- 203 基板
- 204 対向電極
- 205 電源
- 206 負荷抵抗
- 207 基板支持軸
- 208 電極支持軸
- 209 基板枝骨
- 210 電極枝骨
- 211 空気射出孔
- 212 空気射出パイプ
- 213 空気射出ポンプ
- 214 攪拌子

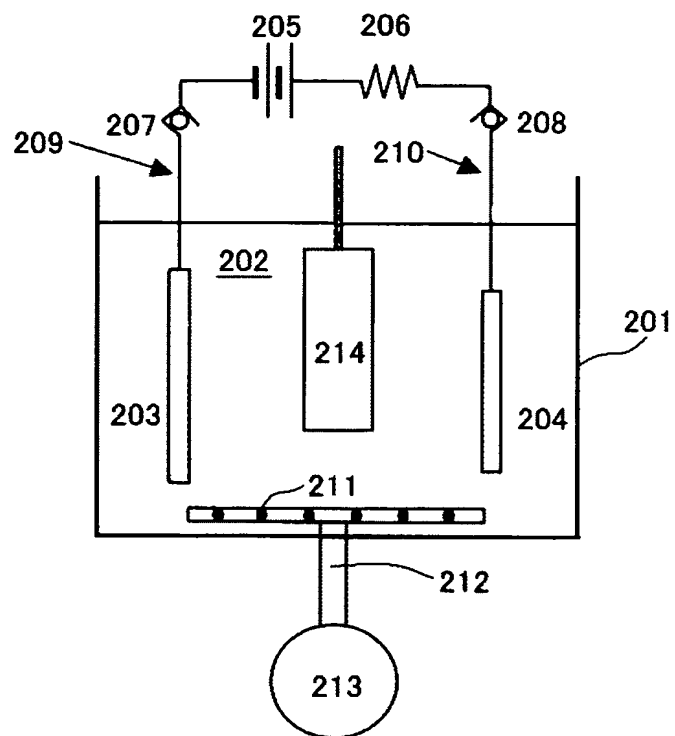
- 3 0 1 送り出しローラ
- 3 0 2 巻き取りローラ
- 3 0 3 長尺状基板
- 3 0 4 搬送ローラ
- 3 0 5 酸化亜鉛形成槽
- 3 0 6 酸化亜鉛形成浴
- 3 0 7 対向電極
- 3 0 8 D C 電源
- 3 0 9 洗浄槽
- 3 1 0 純水洗浄浴
- 3 1 1 純水シャワー
- 3 1 2 乾燥炉
- 3 1 3 エアー孔
- 3 1 4 蛇行修正ローラ
- 3 1 5 空気射出孔
- 4 0 1 ロードチャンバー
- 4 0 2 希ガスプラズマ処理チャンバー
- 4 0 3 微結晶シリコン i 型層チャンバー
- 4 0 4 アモルファスシリコン i 型層 R F チャンバー
- 4 0 5 n 型層 R F チャンバー
- 4 0 6 p 型層 R F チャンバー
- 4 0 7 アンロードチャンバー
- 4 0 8、4 0 9、4 1 0、4 1 1、4 1 2、4 1 3 ゲートバルブ
- 4 1 4、4 1 5、4 1 6、4 1 7、4 1 8 加熱用ヒーター
- 4 1 9 希ガスプラズマ処理室
- 4 2 0 微結晶シリコン i 型層の堆積室
- 4 2 1 i 型層堆積用の堆積室
- 4 2 2 n 型層堆積用の堆積室
- 4 2 3 p 型層堆積用の堆積室
- 4 2 4 搬送レール
- 4 2 5 基板ホルダー
- 5 0 1 n (又は p) 型半導体層の成膜室
- 5 0 2 i 型半導体層の成膜室
- 5 0 3 p (又は n) 型半導体層の成膜室
- 5 0 5 基板の供給室
- 5 0 6 基板の巻き取り室
- 5 0 7 ガスゲート
- 5 0 8 带状基板
- 5 0 9 带状シート
- 5 1 0 加熱ヒーター
- 5 1 1 ガス導入管
- 5 1 2 排気管
- 5 1 3 放電電極
- 6 0 1 加熱処理炉
- 6 0 2 被処理体 (基板)
- 6 0 3 加熱ヒーター
- 6 0 4 処理炉温度モニター熱電対
- 6 0 5 ヒーター出力調整器
- 6 0 6 ヒーター出力系
- 6 0 7 窒素ガスマスフローコントローラ

6 0 8 酸素ガスマスフローコントローラ
6 0 9 圧力調整弁
6 1 0 真空排気ポンプ

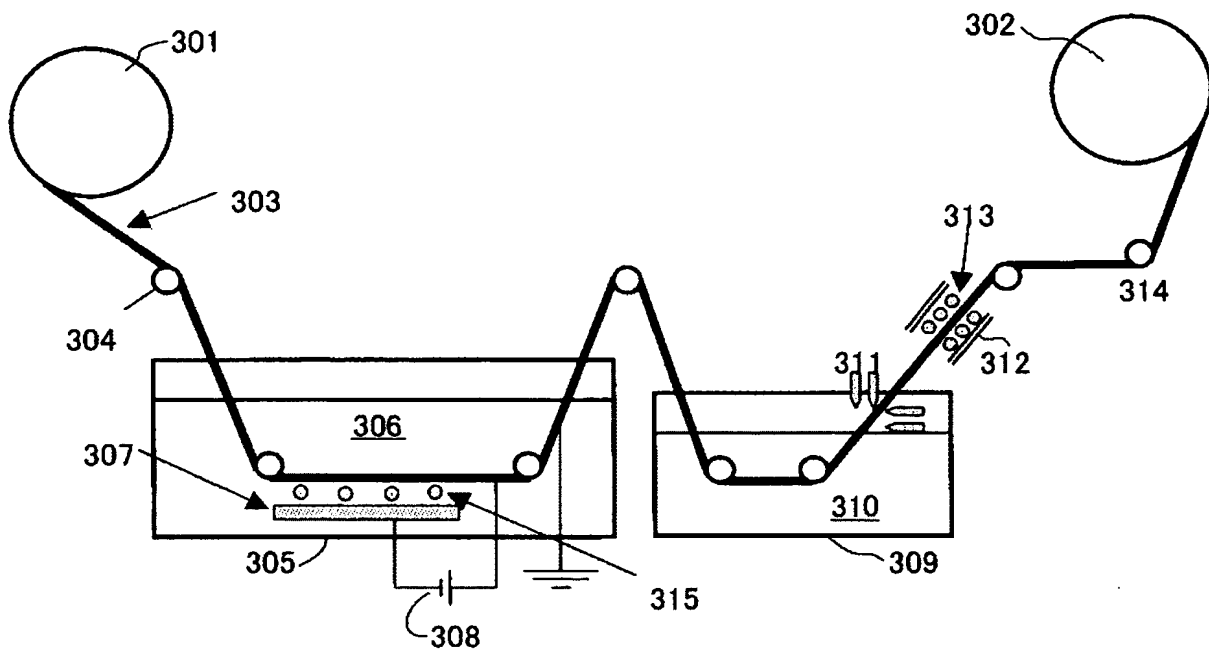
【書類名】 図面
【図 1】



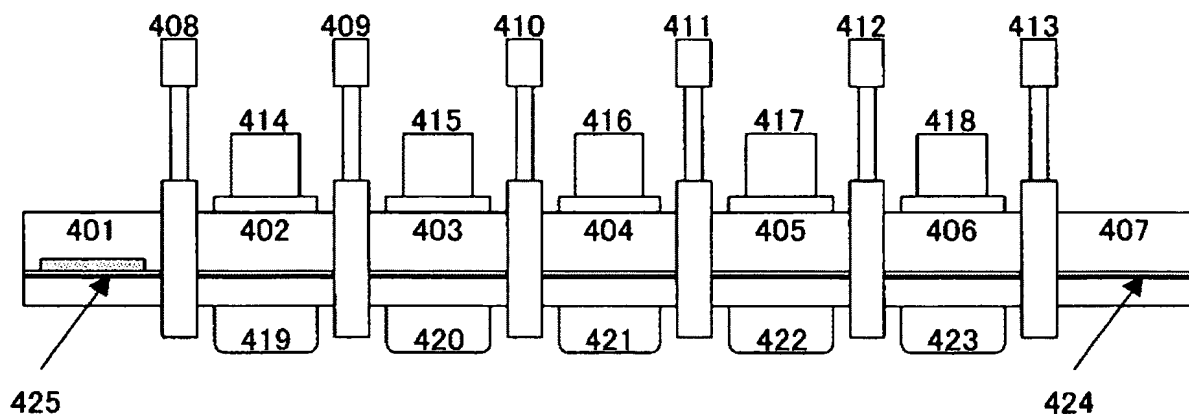
【図 2】



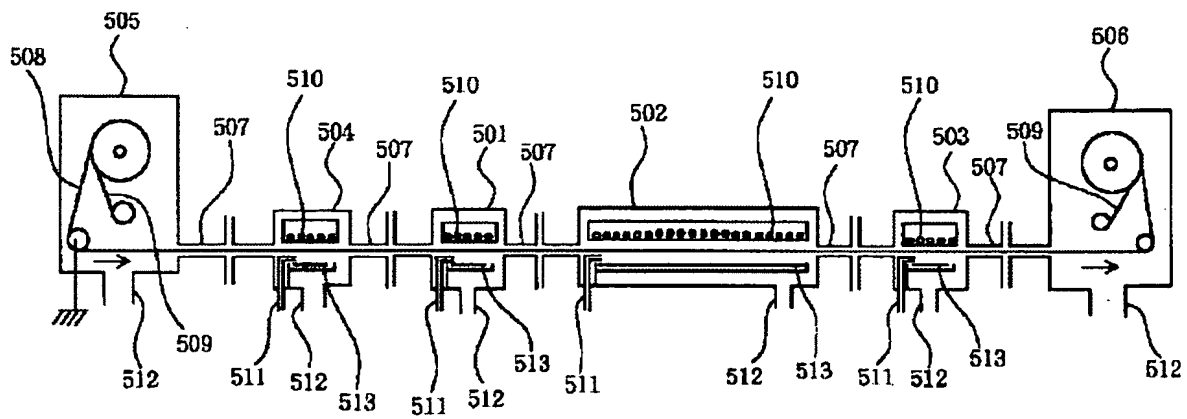
【図 3】



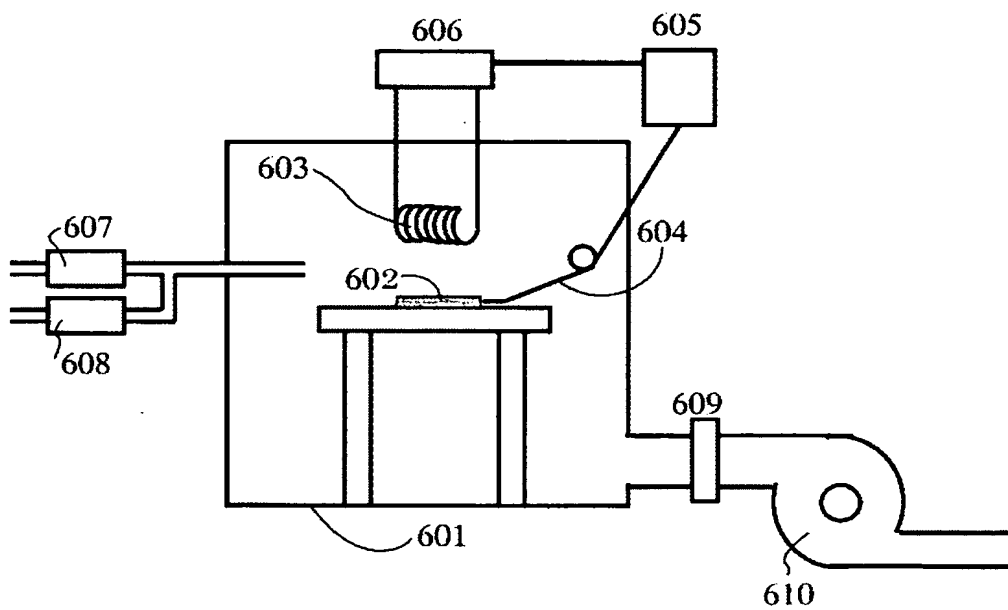
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 水溶液から作成した酸化亜鉛層の透過率を低下させることなしに、酸化亜鉛層中に含有する水分量の低減、およびその上に堆積される半導体の高効率化、はがれ防止を図り、高効率で様々な環境下での耐久性を備えた光起電力素子を提供する。

【解決手段】 基板上に少なくとも電解析出法により酸化亜鉛層 1 0 3 を形成する工程と、この酸化亜鉛層 1 0 3 に希ガスあるいは窒素によるプラズマ処理、イオン照射処理、光照射処理、電磁波照射処理のいずれかの処理 1 0 4 を施す工程と、該酸化亜鉛層上に水素を含有する非単結晶シリコン系材料からなり少なくともひとつの p - i - n 接合を有する半導体層を形成する工程とを有することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-066561
受付番号	50400390915
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 16 年 3 月 15 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100096828
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル 229 号室
【氏名又は名称】	渡辺 敬介

【選任した代理人】

【識別番号】	100110870
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル 229 号室
【氏名又は名称】	山口 芳広

特願 2 0 0 4 - 0 6 6 5 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社